

І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський,
Р.В. Ільницький, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин

Будова та електрохімічні властивості нанодисперсного залізовмісного діоксиду титану

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: myrif@rambler.ru, тел: +(0342) 59-60-29*

Методами месбауерівської спектроскопії, рентгенівської дифрактометрії та імпедансної спектроскопії проведено комплексне дослідження процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в катодний матеріал на основі нанокompatитного складного оксиду $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$. Виявлено, що взаємодія катодного матеріалу з електролітом (LiBF_4 в γ -бутиролактоні) призводить до анізотропного впорядкування дипольних моментів частинок нанокompatиту. Інтеркаляція іонів літію в наносистему $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ приводить до відновлення іонів трьохвалентного заліза до двохвалентного стану. Ізотермічний відпал нанокompatиту $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ в інтервалі температур $200\div 360^\circ\text{C}$ не змінює магнітної мікроструктури і супроводжується дегідратацією матеріалу. Відпал оксидного матеріалу при температурі більше 650°C обумовлює утворення трьохфазної системи, що містить рутил, псевдобрукіт Fe_2TiO_5 та моноклінний TiO_2 . Вперше виявлено, що наявність іонів заліза в структурі анатазу та рутилу при прожарюванні стимулює утворення моноклінної фази TiO_2 . Для невідпаленого матеріалу інтеркаляція літію в нанокompatит здійснюється за дифузійним механізмом. Після високотемпературного прожарювання літій спочатку адсорбується до $x \approx 0,5$ на поверхні нанокристалів, а після зазначеної межі – дифундує в матеріал $\text{Li}_x(\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle)$.

Ключові слова: діоксид титану, залізовмісний діоксид титану, псевдобрукіт, месбауерівська спектроскопія, імпедансна спектроскопія, електрохімічна інтеркаляція.

Стаття постуила до редакції 15.07.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Вступ

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів через їх низьку енерговіддачу, дороговизну та негативний вплив на навколишнє середовище при їх отриманні, використанні та утилізації. Перспективним напрямком пошуку дешевих та екологічно безпечних матеріалів з високою енергетичною ємністю є використання порошкових матеріалів нанометричного масштабу. Інтеркаляційний механізм струмоутворення дає можливість застосовувати в якості електродних матеріалів широкий клас сполук (вуглецеві матеріали [1-3], шаруваті халькогеніди, шпінельні сполуки [4,5]). Основний акцент зосереджено на дослідженні електрохімічних властивостей нанодисперсних оксидів металів та можливості їх використання в якості катодного матеріалу літєвих гальванічних елементів. Максимальну енергетичну ємність при цьому демонструють катоди, виготовлені на основі нанодисперсного TiO_2 [6,7].

Більшість оксидів металів, включаючи й діоксид

титану, володіють низькою електропровідністю, тому при виготовленні із них електродів джерел живлення використовують струмопровідні добавки, в основному графіт чи сажу [8]. Проте, при використанні нанодисперсних матеріалів постає проблема агрегації частинок матеріалу [9], в результаті чого надати електропровідності всій поверхні наночастинок не вдається. Вільний доступ електронів забезпечується тільки до поверхні тих наночастинок, які розташовані ззовні агрегатів і контактують із струмопровідною добавкою. Поверхня матеріалу в об'ємі агрегатів не приймає участі у струмоутворенні. Для приготування гомогенної суміші, наприклад, нанорозмірних частинок TiO_2 та струмопровідної сажі застосовують золь-гель технологію [10]. Інший спосіб збільшення питомої поверхні частинок TiO_2 полягає у використанні легуючих добавок, зокрема перехідних металів [11]. В роботі [12] показано, що синтез діоксиду титану легованого залізом, дозволяє отримувати нанокompatити $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ з високою питомою поверхнею, різним фазовим складом та ступенем їх структурної досконалості. В процесі синтезу складного оксидного матеріалу відбувається

заміщення Ti^{4+} на Fe^{3+} у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Збільшення ступеня легування залізом призводить до домінування в нанокompозиті анатазної модифікації TiO_2 . Зафіксовано анізотропний характер змін параметрів кристалічної ґратки фаз нанокompозиту, що може свідчити про селективне заміщення іонами заліза вузлів катіонних підґраток. Проте, невирішеним залишаються питання впливу технологічних факторів при виготовленні джерела електричної енергії на стан іонів заліза в активному матеріалі. Також залишається відкритим питання щодо термічної стабільності наносистеми $TiO_2<Fe>$, а саме: як змінюється кристалічна та магнітна структура матеріалу в залежності від умов високотемпературного прожарювання матеріалу; чи впливає відпал на кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію і на енергетичні параметри електрохімічних комірок, виготовлених на основі даних матеріалів.

I. Об'єкти і методи дослідження

Об'єктами дослідження були зразки нанодисперсного композиту $TiO_2<Fe>$ із вмістом 5; 10 та 20 мас. % іонів заліза. Їх синтез здійснювали, використовуючи у якості прекурсорів $TiCl_4$ та $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у співвідношенні, необхідному для отримання заданого композиту. Гідроліз гомогенної суміші компонентів проводився в концентрованій соляній кислоті. Конденсаційний процес утворення складного оксиду із суміші оксихлоридів титану і заліза активувався введенням в реакційне середовище розчину $NaOH$. Після осадження твердої фази суспензії наночастинок промивалася дистильованою водою до відсутності у ній іонів Na^+ та Cl^- і висушувалася при температурі $130^\circ C$ впродовж 4 годин.

Ізотермічний відпал композиту $TiO_2<Fe>$ проводився при температурі 200, 320, 360, 500, 700 та $900^\circ C$ впродовж двох годин на повітрі при атмосферному тиску. Значення температури ізотермічного відпалу було вибрано на підставі результатів дериватографічного аналізу (ДТА) наносистеми $TiO_2 < 20\% Fe >$. В процесі нагріву зразків до температури $1000^\circ C$ із швидкістю $10^\circ C/xв$ спостерігалось зменшення їх маси приблизно на 20 % (в області температур $130\div 320^\circ C$). Зменшення маси пов'язане з дегідратацією матеріалу, яка проявляється яскраво вираженим ендотермічним ефектом на кривій ДТА. В області температур $320\div 360^\circ C$ та в районі $\sim 700^\circ C$ спостерігаються незначні екзотермічні ефекти. При температурі більше $700^\circ C$ процес відпалу протікає з поглинанням теплоти і супроводжується лінійним зменшенням маси.

Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі $77,2 K$, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Похибка вимірів не перевищувала 6%.

γ -резонансні дослідження проводились з використанням спектрометра ЯГРС-4М та аналізатора імпульсів УНО-4096 в геометрії поглинання. Джерелом γ -квантів служив Co^{57} активністю 50 мКи в хромовій матриці. Нестабільність нульового рівня швидкості та похибка реєстрації не перевищувала 0,5 каналу з 256, ширина резонансної лінії для металічного α -Fe становила 0,30 мм/с. Аналіз отриманих γ -резонансних спектрів здійснено з використанням спеціалізованої програми "MOSSWINN-3.0i".

Рентгенодифрактометричні дослідження нанокompозитних матеріалів здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Бреґга-Брентано у випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) та Ni-фільтром в геометрії відбивання.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу аналізувалася в діапазоні $10^{-2}\div 10^5$ Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора "Autolab" (Голландія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми "FRA-2". Отримані значення використовувалися як вихідні для більш точного наближення $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$ - кривих за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів "ZView-2".

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанокompозит $TiO_2<Fe>$ досліджувалася з використанням трьохелектродних електрохімічних комірок. В якості робочого електроду використовувався досліджуваний матеріал; два інші електроди – допоміжний і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги. Електролітом служив одномолярний розчин тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ -бутиролактоні. Молярну долю інтеркальованих іонів літію (x) в матеріал катоду визначали за формулою:

$$x = \frac{\mu I t}{m F n}, \quad (1)$$

де μ – молярна маса активного матеріалу; I – розрядний струм; m – маса активного матеріалу; F – стала Фарадея; n = 1 – валентність літію.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Проведені дослідження вказують на значний вплив технологічних факторів при виготовленні джерела електричної енергії на стан іонів заліза в активному матеріалі. Зокрема, взаємодія електродного матеріалу з електролітом приводить до появи асиметричного дублету в мессбауерівському спектрі $TiO_2<Fe>$ (рис. 1). Асиметрія спостережуваного дублету пояснюється ефектом Гольданського-Карягіна, суть якого полягає в анізотропії імовірності ефекту Мессбауера. В нашому випадку анізотропія коливань атомів, очевидно, обумовлена анізотропією коливань

міжмолекулярного типу, викликаною орієнтацією дипольних моментів частинок $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ в електроліті.

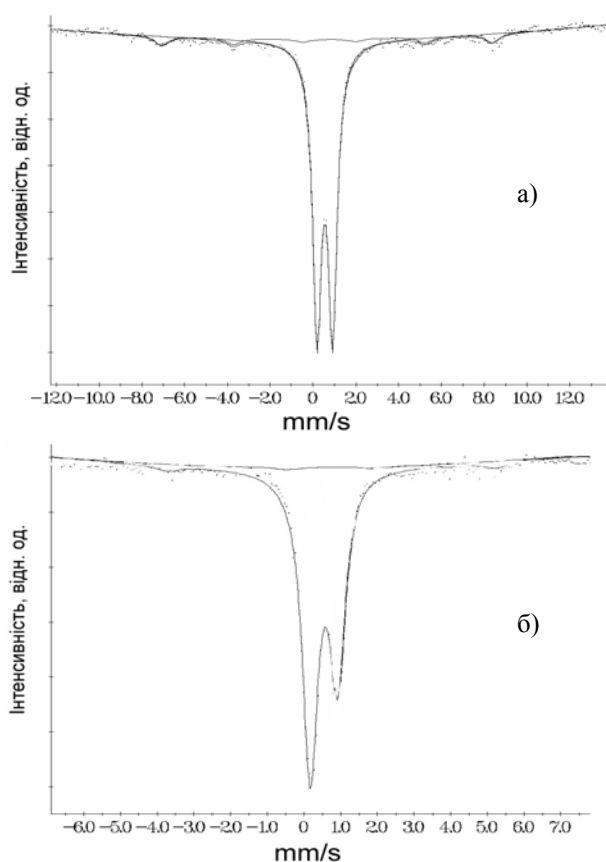


Рис. 1. γ -резонансні спектри поглинання вихідного нанокompatивного матеріалу $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ (а) та в контактi з електролітом (б).

Аналіз γ -резонансних спектрів складного оксиду $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ (рис. 2) вказує на те, що інтеркаляційного впливу зазнають тільки іони заліза, які знаходяться в суперпарамагнітних монодомених об'єктах, магнітні моменти яких розорієнтовані в просторі внаслідок теплових коливань. При цьому впроваджені іони Li^+ спричиняють відновлення іонів заліза до двохвалентного стану, про що свідчить поява на γ -резонансних спектрах дублета із значеннями ізомерного зсуву $\delta \approx 1,3$ мм/с та квадрупольного розщеплення $\Delta Q \approx 2,3$ мм/с [13].

Концентрація іонів двовалентного заліза прямо пропорційна величині “гостювого” навантаження системи $\text{Li}_x(\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle)$ (рис. 3) і при $x = 1,75$ становить 75%.

Спостережувана зміна ширини парціальних складових мессбауєрівських спектрів обумовлена наявністю неперервного ряду кристалографічно нееквівалентних станів Fe^{2+} , з різними значеннями градієнту електричного поля на ядрах Fe^{57} (рис. 4). Зменшення значення усередненої величини квадрупольного розщеплення мессбауєрівського дублета двовалентного заліза (рис. 5) обумовлена підвищенням симетрії його оточення.

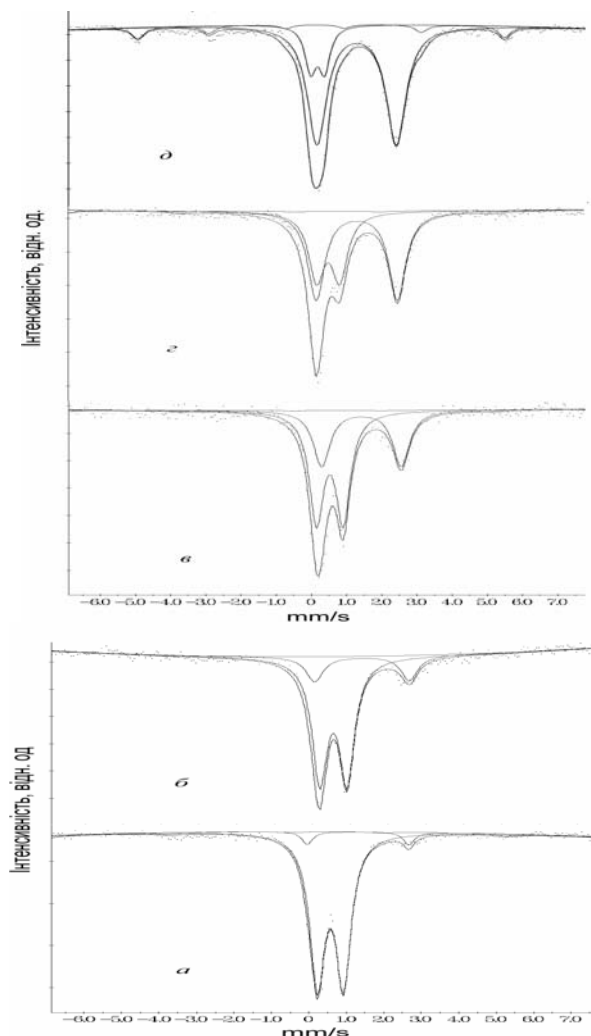


Рис. 2. Гамма-резонансні спектри поглинання, отримані від нанодисперсного $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$, інтеркальованого іонами Li^+ , при різних значеннях “гостювого” навантаження: а) $x = 0,17$; б) $x = 0,5$; в) $x = 0,8$; г) $x = 1,1$; д) $x = 1,75$.

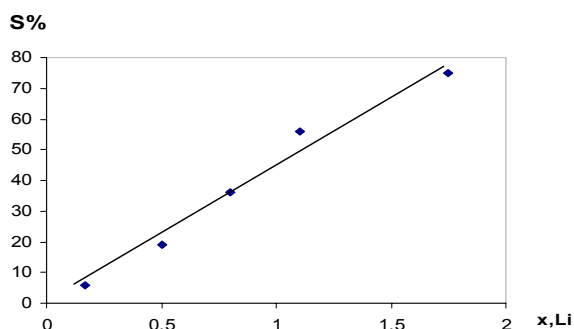


Рис. 3. Залежність концентрації заліза (II) від ступеня “гостювого” навантаження іонами Li^+ системи $\text{Li}_x(\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle)$.

Для термічно-модифікованих систем $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ отримані γ -резонансні спектри ідентифікувались як сума двох складових – парамагнітного дублету та земанівської складової.

Параметри парціальних складових мессбауерівських спектрів представлені в табл. 1.

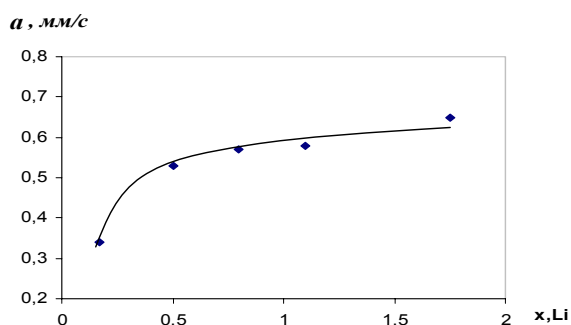


Рис. 4. Зміна ширини ліній мессбауерівського дублета двовалентного заліза в залежності від ступеня “гостьового” навантаження іонами Li^+ системи $\text{Li}_x(\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle)$.

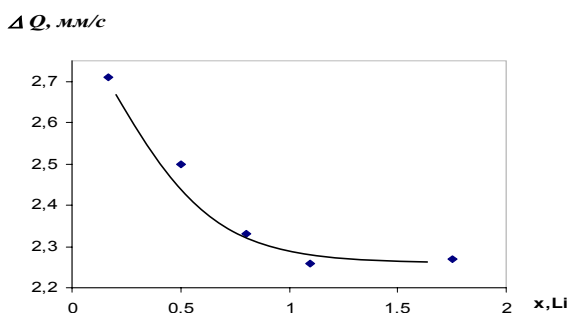


Рис. 5. Зміна величини квадрупольного розщеплення для двовалентного заліза в залежності від ступеня “гостьового” навантаження іонами Li^+ системи $\text{Li}_x(\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle)$.

Таблиця 1

Параметри мессбауерівських γ -резонансних спектрів поглинання ізотермічно відпаленого зразка $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$

№	t , °C	δ , мм/с	ΔQ , мм/с	a , мм/с	$H_{\text{эф}}$, кЕ	S , %
1	20	0,55	0,77	0,57	-	90
		0,70	-0,10	0,77	480	10
2	200	0,63	0,85	0,58		89
		0,70	-0,43	0,58	480	11
3	320	0,59	0,82	0,58	-	89
		0,63	-0,36	0,59	469	11
4	360	0,60	0,85	0,58	-	90
		0,63	-0,26	0,62	484	10
5	500	0,61	0,72	0,64	-	80
		0,65	-0,27	0,86	486	20
6	700	0,64	0,45	0,56	-	68
		0,64	-0,19	0,35	499	32
7	900	0,63	0,50	0,53	-	100
		-	-	-	-	0
Похибки		$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	± 3	-

Аналіз результатів γ -резонансної спектроскопії показав, що відпал при температурах 200, 300 та 360 °C практично не змінює магнітної мікроструктури досліджуваних наносистем. Процентний вміст іонів заліза, яким відповідає зеєманівська складова, залишається незмінним і становить $\sim 10\%$.

При цьому із збільшенням температури відпалу спостерігається узгоджена зміна з тенденцією до зменшення ширини лінії парамагнітної складової спектру (рис. 6,а) та величини її квадрупольного розщеплення, що обумовлюється ростом симетрії оточення ядер Fe^{57} в суперпарамагнітних частинках (рис. 6,б), а також збільшенням долі іонів заліза, які перебувають в парамагнітній фазі. При температурі 700 °C концентрація цих іонів досягає максимуму і становить $\sim 30\%$ (рис. 7). Значення магнітних полів ($H_{\text{эф}}$) на ядрі Fe^{57} при цьому зростає (рис. 8,а) і становить 498 кЕ. Збільшення ширини лінії (а) зеєманівської складової в процесі ізотермічного відпалу $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ (рис. 8, б) визначаються змінами числа нееквівалентних станів ядер Fe^{57} із різними значеннями магнітних полів на ядрах при фазових змінах матеріалу в процесі відпалу.

В залежності від температури прожарювання зразків змінюються величина квадрупольного розщеплення та ширина лінії парамагнітної складової мессбауерівського спектра (рис. 6).

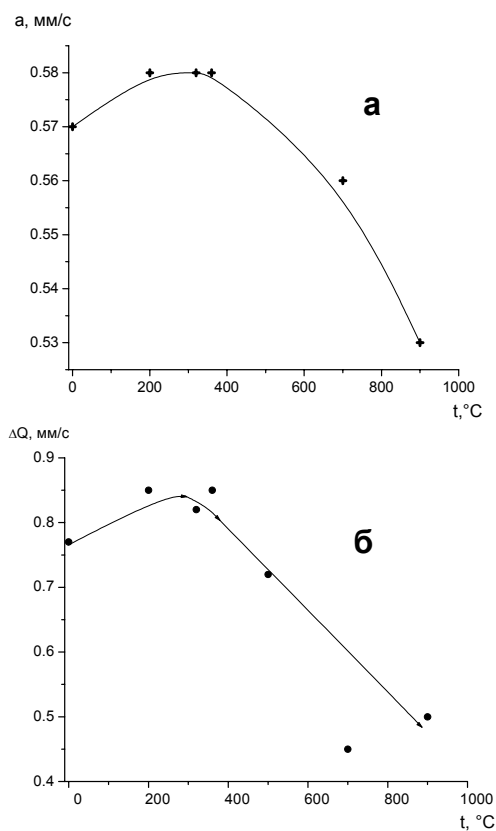


Рис. 6. Зміна ширини лінії a (а) та величини квадрупольного розщеплення ΔQ парамагнітної складової мессбауерівських спектрів зразка $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ (б) в залежності від температури ізотермічного відпалу.

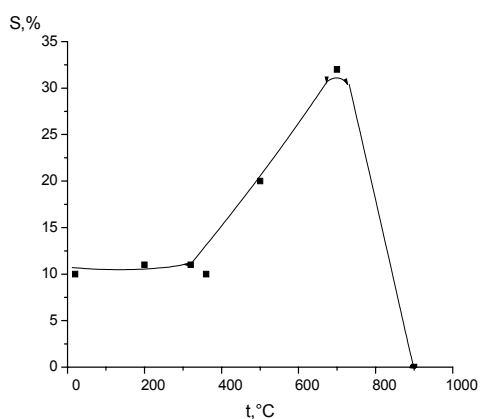


Рис. 7. Залежність долі магнітвпорядкованої фази в системі $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ від температури ізотермічного відпалу.

Відпал при температурі 900 °C приводить до несподіваного результату – відсутності зєсманівської складової в γ -резонансному спектрі. Непряма обмінна взаємодія між іонами Fe^{3+} зникає.

Результати кількісного рентгенофазового аналізу, прожареного впродовж 2 годин при температурі 900 °C порошкового матеріалу $\text{TiO}_2\langle \text{Fe}\rangle$ (табл. 2) показали, що фазовий склад залежить від вмісту іонів заліза. Зокрема, прожарювання зразка $\text{TiO}_2\langle 5\% \text{Fe}\rangle$, вихідна форма якого складалась із анатазу та рутилу у масовому співвідношенні 2:3, призводить до формування трьохфазної системи, яка містить рутил – 51 %, псевдобрукіту (Fe_2TiO_5) – 19 % та TiO_2 моноклінної сингонії – 30 %.

Особливу увагу привертає до себе факт появи в складі матеріалу моноклінної фази TiO_2 (просторова група симетрії $C12/m1$, фєдорівська група – 12), яку вперше було отримано авторами [14] дегідратації $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. На сьогодні в багатьох комерційних варіантах катодів на основі нанодисперсного TiO_2 використовується саме моноклінна модифікація оксиду [15].

Відпал нанокмполітів $\text{TiO}_2\langle 10\% \text{Fe}\rangle$ та $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ також формує систему, в якій присутні псевдобрукіт та TiO_2 моноклінної сингонії.

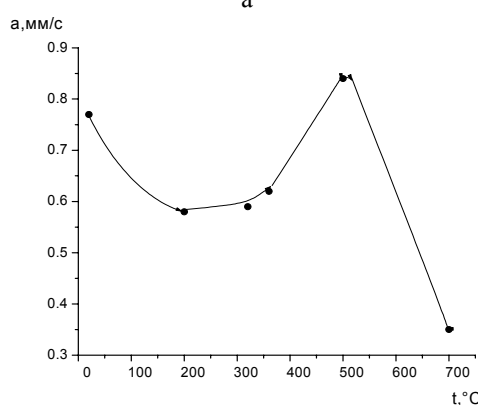
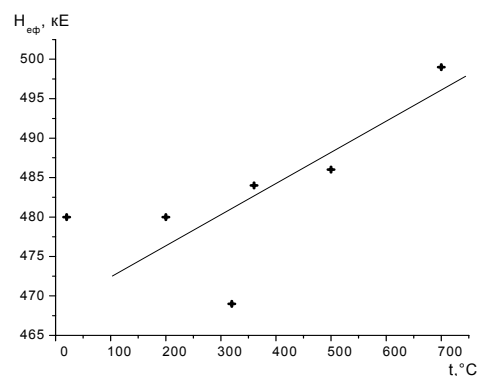


Рис. 8. Зміна ширини лінії (б) та величини магнітного поля на ядрі Fe^{57} (а) зєсманівської складової мєссауєрівських спектрів.

Отримані результати можна пояснити, виходячи з того, що синтезована наносистема $\text{TiO}_2\langle \text{Fe}\rangle$ є складним оксидом, в якому частина атомів заліза ізоморфно заміщує атоми титану в ґратці TiO_2 , а решту – формує $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у вигляді нашарування на первинних частинках залізовмісного діоксиду титану. В процесі відпалу при температурі 700 °C спостєряється зникнення явища суперпарамагнетизму та утворення фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 7).

Таблиця 2

Структурні параметри фаз в нанокмполіті $\text{TiO}_2\langle 5\% \text{Fe}\rangle$ після ізотермічного прожарювання при температурі 900 °C

№ п/п	Вміст Fe в TiO_2 , мас. %	Рутил			Псевдобрукіт				TiO_2 моноклінної сингонії				
		a, Å	b, Å	%	a, Å	b, Å	c, Å	%	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	%
1	5	4,584	2,954	51	9,739	9,992	3,728	19	12,224	3,784	6,484	107	30
2	10	4,586	2,956	8	9,992	9,979	3,732	7	12,226	3,789	6,489	107	85
3	20	-	-	-	9,794	9,979	3,725	21	12,249	3,799	6,496	107	79
Літ. дані [12]	-	4,645	3,003	-	9,793	9,979	3,732	-	12,179	3,741	6,525	107	-

Проведений мессбауерівський аналіз прожареного рентгеноаморфного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 9) підтверджує факт формування в області температур 200-600 °С фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

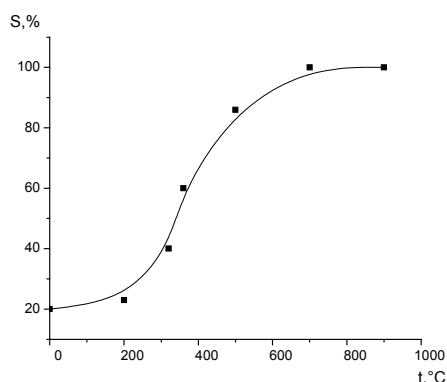


Рис. 9. Залежність відносного вмісту магнітвпорядкованої фази оксиду заліза від температури ізотермічного відпалу (тривалість відпалу 2 год.).

Прожарювання наноконкомпозиту $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ при температурі $> 700^\circ\text{C}$ приводить до спікання частинок та формуванням в результаті активації дифузійних процесів фази псевдобрукіту Fe_2TiO_5 , спінові магнітні моменти іонів Fe^{+3} якої розупорядковані, і тому мессбауерівським спектром для неї є парамагнітний дублет.

Для з'ясування кінетики інтеркаляції іонів літію в $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ проводилися імпедансні спектроскопічні дослідження цього матеріалу. Даний матеріал був вибраний тому, що у порівнянні з іншими зразками ступінь "гостьового" навантаження x при гальваностатичному розряді для нього виявився найбільшим і склав 2,2. Для зразків із вмістом заліза 5 та 10% він становив 1,8 та 1,9 відповідно.

Згідно даних імпедансних досліджень для процесу електрохімічного впровадження іонів літію у вихідний та прожарений при температурі 800 °С наноконкомпозит можна виділити три характерні концентраційні ділянки – $0 < x \leq 0,519$; $0,519 < x \leq 1,582$; $1,582 < x \leq 3,467$ та $0 < x \leq 0,441$;

$0,441 < x \leq 1,065$; $1,065 < x \leq 1,371$ відповідно (рис. 10).

Для отриманих діаграм було підбрано еквівалентні схеми, які добре описують поведінку досліджуваних електрохімічних систем. Зокрема, в запропонованій для вихідного матеріалу схемі (рис. 11) R_s – послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів; ланцюжок $\text{CPE}_1 \parallel R_1$ відображає перенесення заряду через межу розчин електроліту \parallel інтеркалат; ланцюжок $\text{CPE}_2 \parallel R_2$ відображає процеси, пов'язані з фарадеївськими процесами (CPE_2 – елемент постійної фази ємнісного типу, який враховує неоднорідність ємності, зумовленої фарадеївськими процесами, R_2 – фарадеївський опір); C_{sc} – ємність матриці, в яку вносять вклад ємність області просторового заряду в шарі TiO_2 і геометрична ємність цього шару, R_{ct} – опір стадії перенесення заряду або опір, який відображає перенесення власних носіїв в об'ємі електроду (опір, зумовлений електронною провідністю матриці), W – дифузійний імпеданс Варбурга.

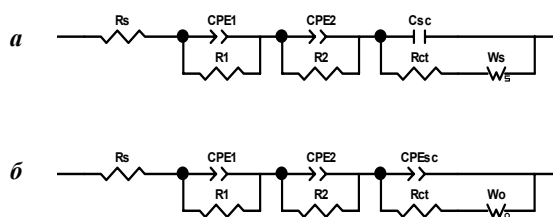
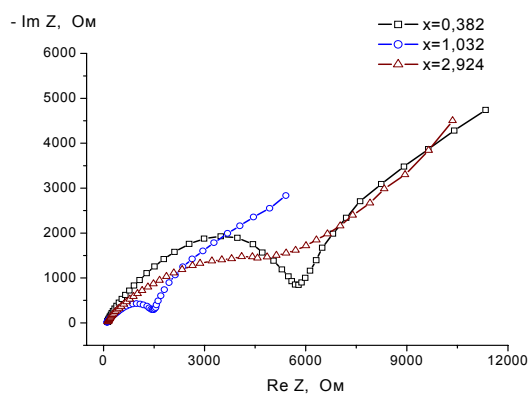
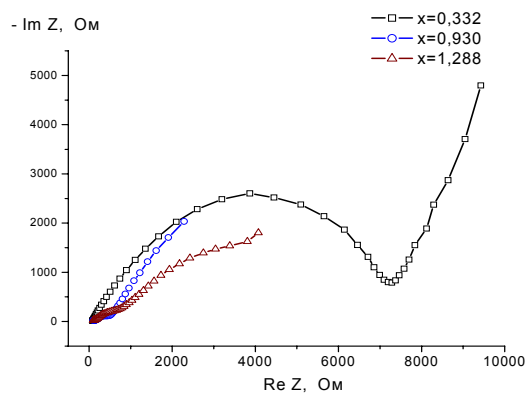


Рис. 11. Еквівалентні схеми для діаграм Найквіста, отриманих для не прожареного наноконкомпозиту $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ при ступені інтеркаляції $x \leq 0,519$ (а) та $x > 0,519$ (б).

Оскільки на імпедансному спектрі не спостерігається чіткого розділення вкладу кожної $\text{CPE} \parallel R$ – ланки в загальний імпеданс, віднесення кожної із ланок до певного електрохімічного процесу є в значній мірі умовним. Тому є зміст аналізувати тільки вплив ступеня інтеркаляції на сумарну



а



б

Рис. 10. Діаграми Найквіста, для матеріалу $\text{TiO}_2\langle 20\% \text{Fe}\rangle$ із різним «гостьовим» навантаженням іонами літію: а) не прожареного; б) прожареного при температурі 800°С.

величину $R_{\Sigma} = R_1 + R_2$. Катодне зміщення потенціалу (або зростання ступеня “гостьового” навантаження) супроводжується ростом сумарного опору R_{Σ} (рис. 12), що, ймовірно, відображає процес формування поверхневого пасивуючого шару, який володіє підвищеним опором. Насичення інтеркалату літієм приводить до покращення провідних властивостей пасивуючої плівки [16,17] і зменшення за рахунок цього загального поверхневого опору. Електронна провідність матриці складним чином залежить від концентрації літію, спочатку зростаючи, а потім зменшуючись, що знаходить відображення в зміні опору R_{ct} (рис. 13).

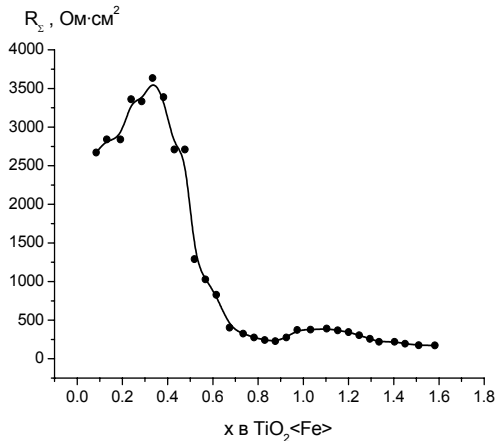


Рис. 12. Сумарний опір RC-ланок як функція “гостьового” навантаження.

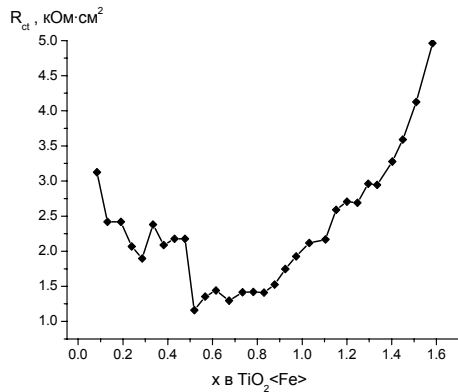


Рис. 13. Зміна опору стадії перенесення заряду від величини “гостьового” навантаження Li^+ .

З отриманих результатів випливає, що при $x \sim 0,519$ спостерігається перехід до еквівалентної схеми (рис. 11,б), в якій ємність C_{sc} замінюється елементом постійної фази CPE_{sc} ємнісного типу (показник степеня n , який входить у співвідношення для визначення параметра $CPE Z_{CPE} = A^{-1} (j\omega)^{-n}$, лежить в межах $0,92 \div 0,79$ при зміні ступеня інтеркаляції x від $0,567$ до $1,104$) з подальшим його переходом до елемента CPE_{sc} дифузійного типу ($n \rightarrow 0,57$ при збільшенні x до $1,582$). Зростання ступеня інтеркаляції призводить не тільки до зменшення величини ємності C_{sc} при $x > 0,519$ (рис. 14), але й до порушення однорідності подвійного електричного шару, за рахунок якого

формується геометрична ємність, та зменшення протяжності області просторового заряду за рахунок збільшення концентрації носіїв заряду. Саме ці причини зумовлюють перехід $C_{sc} \rightarrow CPE_{sc}$.

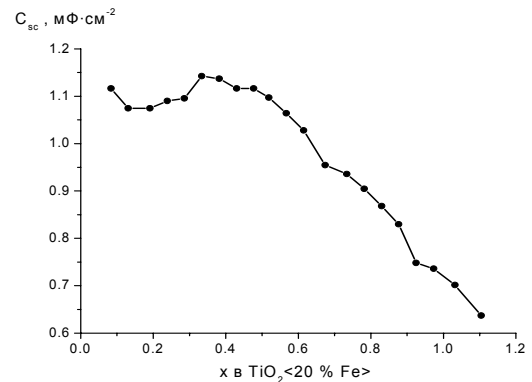


Рис. 14. Залежність ємності від ступеня інтеркаляції іонів літію для вихідного матеріалу.

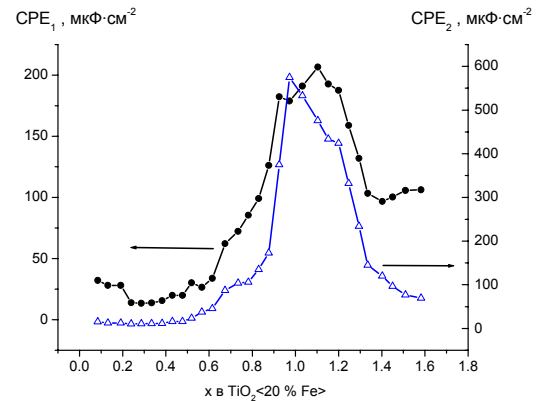


Рис. 15. Залежність елементів постійної фази CPE_1 і CPE_2 від ступеня інтеркаляції.

Характерною є подібність поведінки елементів CPE_1 та CPE_2 (рис. 15), перший з яких є елементом ємнісного типу з подальшим переходом при $x \sim 0,975$ до елемента C_1 . При $0,084 < x < 0,567$ параметр CPE_2 являє собою елемент постійної фази з неоднорідно розподіленою ємністю, тоді як при $x = 0,567 \div 1,582$ спостерігається перехід до цього ж елемента дифузійного типу ($n = 0,4 \div 0,6$). Така поведінка може свідчити про перехід від кінетичного до дифузійного контролю процесу впровадження іонів літію в досліджуваний матеріал, на що вказує поступова трансформація діаграм Найквіста при зростанні величини x – зменшення дугоподібної ділянки в області високих частот та розширення інтервалу частот (насамперед в діапазоні $0,01 \div 1$ Гц), при яких спостерігається прямолінійна ділянка діаграми в комплексній площині, нахилена під кутом, близьким до 45° .

Крім цього, має місце зміна типу дифузійного імпедансу Варбурга з W_s на W_o . Перший з них є елементом Варбурга, який позначає скінченний опір. При дуже низьких частотах ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Гц) дійсна частина імпедансу $Re Z$ наближається до резистивної

складової W_s-R , а уявна частина імпедансу $\text{Im } Z \rightarrow 0$. При використанні другого типу імпедансу Варбурга W_o , $\text{Re } Z \rightarrow W_s-R$ в області низьких частот та $\text{Im } Z$ неперервно зростає, подібно до поведінки конденсатора. Слід зауважити, що залежність резистивної частини імпедансу Варбурга $W-R$ від ступеня інтеркаляції x (рис. 16) є подібною до поведінки електронного опору матриці R_{ct} .

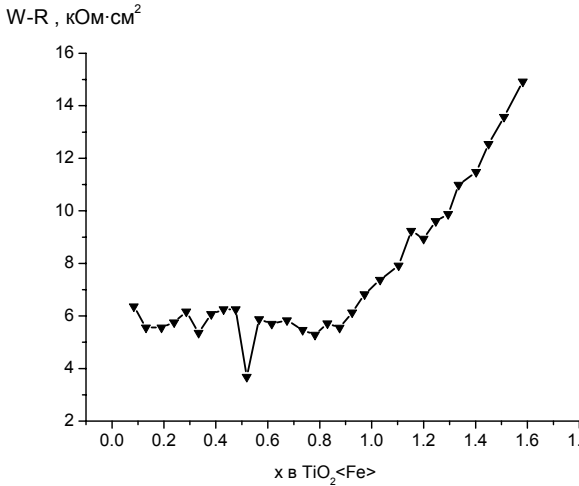


Рис. 16. Зміна резистивної складової імпедансу Варбурга від величини “гостьового” навантаження іонів літію в нанокompозиті $\text{TiO}_2<20\% \text{ Fe}>$.

Нами проведено оцінку коефіцієнта дифузії іонів літію в матрицю матеріалу – “господаря” з використанням рівності

$$\sigma = \left\{ \frac{V_m}{nF\sqrt{2D}} \right\} \left\{ \frac{\partial E_{BK}}{\partial x} \right\}, \quad (2)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга, x – ступінь інтеркаляції, V_m – середнє арифметичне молярних об’ємів неінтеркальованої та інтеркальованої матриці, E_{BK} – рівноважний електродний потенціал інтеркальованої фази, n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі (для літію $n=1$), D – коефіцієнт дифузії літію, F – стала Фарадея.

Оскільки

$$V_m = \frac{M(\text{AM}) + M(\text{Li}_x \text{AM})}{2\rho}, \quad (3)$$

де $M(\text{AM})$ – молярна маса активного матеріалу, ρ – усереднена густина за фазовим складом активного матеріалу, то з рівності (1) виходить, що

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{M(\text{AM}) + M(\text{Li}_x \text{AM})}{2\rho F \sigma} \right)^2 \left\{ \frac{\partial E_{BK}}{\partial x} \right\}^2. \quad (4)$$

Величина коефіцієнта Варбурга σ , який відповідає імпедансу Варбурга W , знаходилась за нахилом лінійної частини графіка залежності дійсної складової імпедансу $\text{Re } Z$ від $\omega^{-1/2}$. Величина $\frac{\partial E_{BK}}{\partial x}$ розраховувалась з допомогою даних, отриманих із залежностей напруги відкритого кола (або ЕРС) електрохімічної комірки від ступеня інтеркаляції

(рис. 17). Для вихідного нанокompозиту $\text{TiO}_2<\text{Fe}>$ спостерігається складна, немонотонна залежність коефіцієнта дифузії іонів літію від ступеня інтеркаляції (рис. 18). Відомо [18], що складна залежність коефіцієнта дифузії від ступеня інтеркаляції повинна проявлятися при зміні фазового складу, а також при одночасній дії декількох факторів, наприклад, зміни параметрів ґратки, розупорядкування структури тощо.

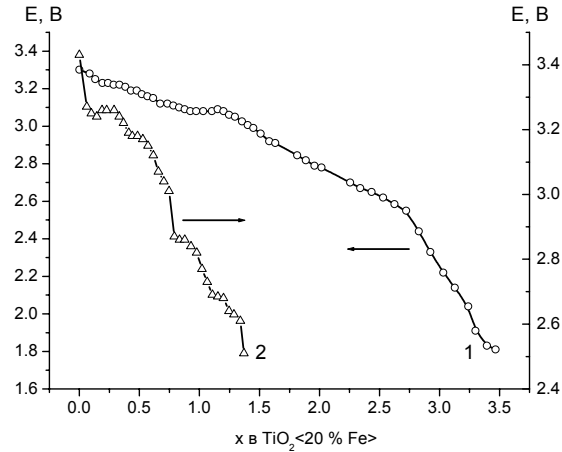


Рис. 17. Залежність ЕРС від ступеня “гостьового” навантаження іонів літію у вихідному (1) та термічно-модифікованому (2) нанокompозиті.

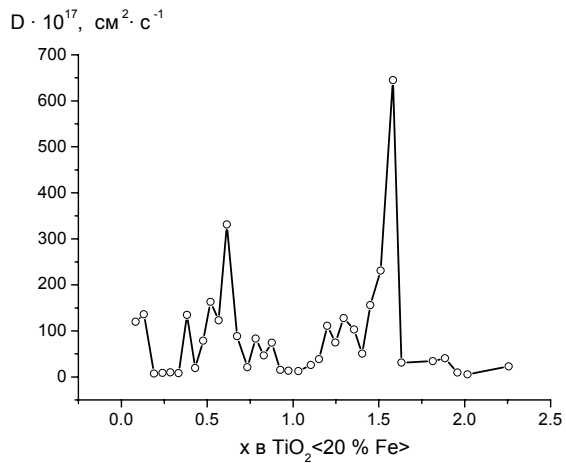


Рис. 18. Залежність коефіцієнта дифузії іонів літію у вихідному матеріалі від ступеня “гостьового” навантаження.

Для термічно модифікованого нанокompозиту еквівалентна схема, яка моделює височастотну область діаграм Найквіста, подібна до схеми для немодифікованого зразка (рис. 11, б) і являє собою $R_s (R_1C_1) (R_2C_2)$ -ланку (рис. 19,а).

Низькочастотна вітка діаграми Найквіста, на відміну від вихідного матеріалу, моделюється еквівалентною схемою $CPE_{sc} (R_{ct} CPE_{ad})$, в якій елемент CPE_{sc} являє собою елемент постійної фази з неоднорідно розподіленою ємністю, R_{ct} – опір стадії

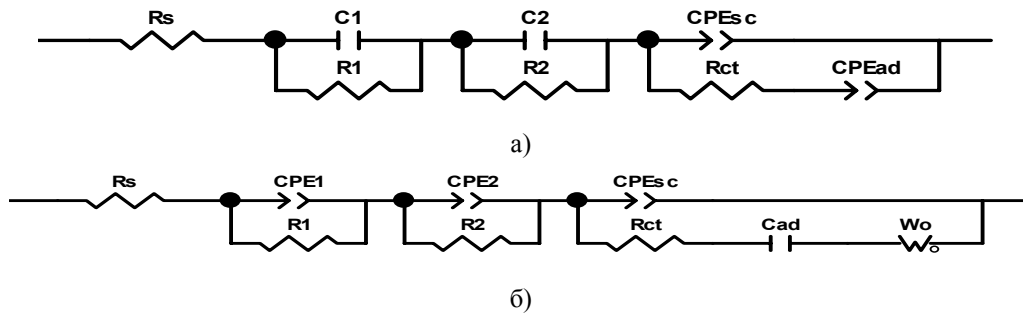


Рис. 19. Еквівалентні схеми для діаграм Найквіста, отриманих для термічно-модифікованого матеріалу $\text{TiO}_2 <\text{Fe}>$ при ступені інтеркаляції $x \leq 0,465$ (а) та $x > 0,465$ (б).

перенесення заряду, CPE_{ad} – елемент постійної фази з неоднорідно розподіленою адсорбційною ємністю.

Низькочастотна вітка діаграми Найквіста, на відміну від вихідного матеріалу, моделюється еквівалентною схемою $\text{CPE}_{sc} (R_{ct} \text{CPE}_{ad})$, в якій елемент CPE_{sc} являє собою елемент постійної фази з неоднорідно розподіленою ємністю, R_{ct} – опір стадії перенесення заряду, CPE_{ad} – елемент постійної фази з неоднорідно розподіленою адсорбційною ємністю.

Запропонована модель є подібною до модифікованої адсорбційної моделі, яка враховує вплив неоднорідної адсорбційної ємності [19].

Можна припускати, що до $x \leq 0,485$ іони літію беруть участь не тільки у формуванні подвійного електричного шару, а й можуть адсорбуватися на поверхні досліджуваного матеріалу. Ще однією причиною зміни механізму впровадження іонів літію в термооброблений зразок може бути трансформація його вихідної структури й утворення нової сполуки, яка володіє підвищеною адсорбційною активністю.

При $x > 0,528$ еквівалентна схема набуває деякої модифікації (рис. 19, б): ємність C_1 замінюється елементом постійної фази CPE_1 ємнісного типу ($n = 0,75 \div 0,94$), ємність C_2 – елементом постійної фази CPE_2 дифузійного типу ($n = 0,6 \div 0,7$), елемент CPE_{ad} – адсорбційною ємністю C_{ad} . Крім цього, в схему послідовно до елементів R_{ct} і C_{ad} включається дифузійний імпеданс Варбурга W_o . Вказана трансформація еквівалентної схеми та стрибкоподібна зміна параметрів при $x \sim 0,465$ (рис. 20) свідчать про перехід до нового механізму перебігу електрохімічного процесу впровадження іонів літію в досліджуваний матеріал, а саме: за рахунок активної адсорбції літію на початкових стадіях інтеркаляції і подальшого дифузійного насичення літієм об'єму матеріалу $\text{Li}_x(\text{TiO}_2 <\text{Fe}>)$.

Залежність основних кінетичних параметрів (опір стадії перенесення заряду R_{ct} та коефіцієнт дифузії D) процесу інтеркаляції іонів літію від ступеня “гостьового” навантаження показано на рис. 21 та 22. Істотна відмінність поведінки вказаних величин при зміні x для вихідного і модифікованого матеріалу зумовлена, насамперед, різною вихідною структурою обох матеріалів (згідно результатів рентгеноструктурного аналізу вихідний матеріал є рентгеноаморфним, тоді як термічний відпал призводить до появи двох фаз – TiO_2 моноклінної сингонії та псевдобрукіту Fe_2TiO_5 у масовому співвідношенні 79 : 21 відповідно).

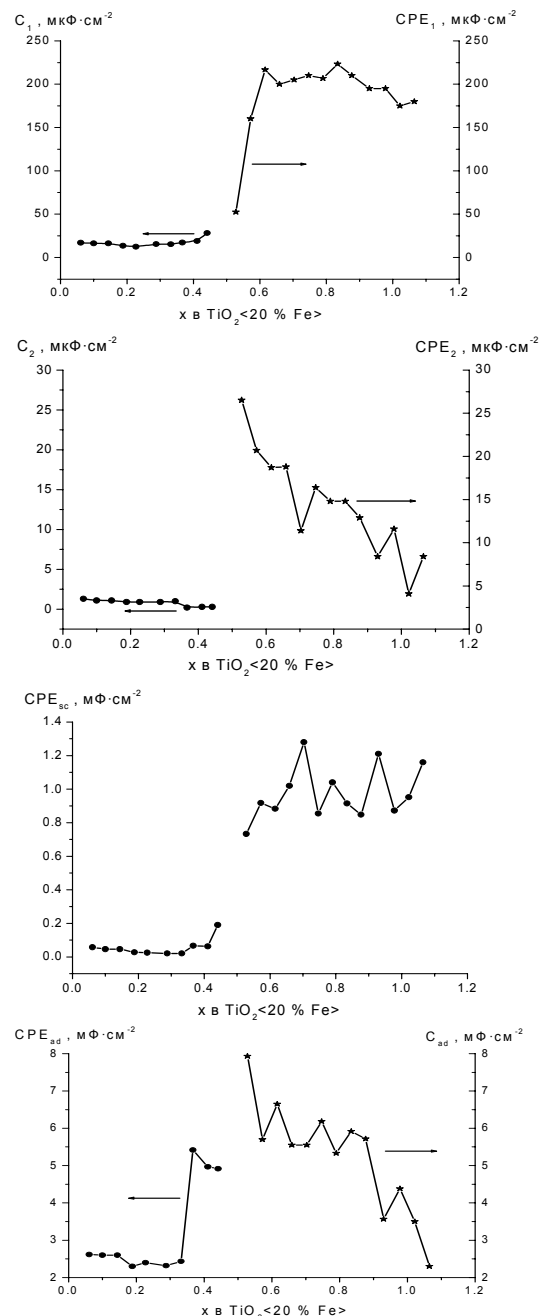


Рис. 20. Зміна параметрів еквівалентної схеми від ступеня “гостьового” навантаження процесу впровадження іонів літію в термічно-модифікований матеріал.

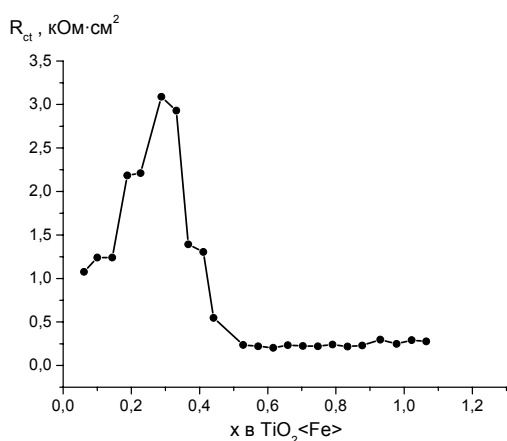


Рис. 21. Зміна опорної стадії перенесення заряду від величини “гостьового” навантаження іонів літію в наноккомпозит TiO₂<Fe>.

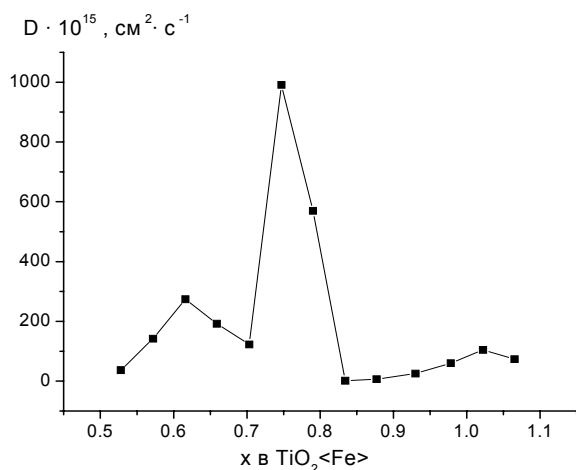


Рис. 22. Залежність коефіцієнта дифузії іонів літію у термічно-модифікованому матеріалі від ступеня “гостьового” навантаження.

При розряді літійового елемента з катодом на основі вихідного (20 % Fe) та термічно – модифікованого при температурі 800 °С зразків в гальваностатичному режимі отримано наступні значення енергетичних параметрів активних матеріалів: питомої ємності – 480 і 430 А·год·кг⁻¹ та питомої енергії – 1120 і 1000 Вт·год·кг⁻¹ відповідно. З отриманих результатів випливає, що внаслідок високотемпературного прожарювання спостерігається незначне зменшення вказаних характеристик (~10 %) у порівнянні з вихідним матеріалом. Основною причиною цього, в першу чергу, є зменшення питомої поверхні частинок відпаленого матеріалу внаслідок укрупнення кристалітів.

Висновки

1. Сумісний рідкофазний гідроліз TiCl₄ та FeCl₃ · 6H₂O і активована NaOH конденсація продуктів реакції сприяє утворенню складного оксидного наноккомпозиту TiO₂<Fe>. Одночасно з ізоморфним заміщенням атомів титану атомами заліза в комірці TiO₂ на поверхні частинок діоксиду титану нашаровується рентгеноаморфний γ-Fe₂O₃.

2. Взаємодія катодного матеріалу (TiO₂<20 % Fe>) з електролітом (LiBF₄ в γ-бутиролактоні) призводить до анізотропії коливальних міжмолекулярного виду в результаті впорядкування дипольних моментів наночастинок матеріалу.

3. Інтеркаляція іонів літію в наносистему TiO₂<Fe> приводить до відновлення іонів трьохвалентного заліза до двохвалентного стану, концентрація яких прямо пропорційна величині “гостьового” навантаження. Інтеркаляційного впливу зазнають тільки ті іони заліза, які знаходяться в суперпарамагнітних частинках матеріалу.

4. Ізотермічний відпал наноккомпозиту TiO₂<Fe> в інтервалі температур 200÷360 °С не змінює магнітної мікроструктури і супроводжується дегідратацією матеріалу.

5. Відпал оксидного матеріалу при температурі більше 650 °С обумовлює утворення трьохфазної системи, що містить рутил, псевдобрукіт Fe₂TiO₅ та моноклінний TiO₂.

6. Вперше виявлено, що наявність іонів заліза в структурі анатазу та рутилу при прожарюванні стимулює утворення моноклінної фази TiO₂.

7. Для невідпаленого матеріалу інтеркаляція літію в наноккомпозит здійснюється за дифузійним механізмом. Після високотемпературного прожарювання літій спочатку адсорбується до x ≈ 0,5 на поверхні нанокристалітів, а після зазначеної межі – дифундує в матеріал Li_x(TiO₂<Fe>).

Миرونюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Остафійчук Б.К. – член-кореспондент НАН України, доктор фізико – математичних наук, ректор;

Федорів В.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, завідувач відділом аспірантури;

Мокляк В.В. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Челядин В.Л. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li. Lithium insertion in ball-milled graphite // *Journal of Power Sources*, **76**, pp. 1-10 (1998).
- [2] K. Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, B. Simon, P. Biensan. On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries // *Electrochimica Acta*, **45**, pp. 1607-1615 (2000).
- [3] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, Y. Gofer. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons' surface chemistry // *Journal of Electrochemical Society*, **149**(2), pp. A152-A161 (2002).
- [4] В.С. Перов, И.В. Кедринский, Е.В. Махонина. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*, **33**(9), сс. 1031-1040 (1997).
- [5] Л.Н. Ольшанская. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // *Электрохимическая энергетика*, **2**(2), сс. 66-78 (2002).
- [6] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика.*, (1), сс. 61-72 (2000).
- [7] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 493-499 (2001).
- [8] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. *Химические источники тока с литиевым электродом*. Изд-во Красноярского ун-та, Красноярск. 247 с. (1983).
- [9] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літієвих джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 735-741 (2001).
- [10] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак. Термодинамічні властивості електрохімічного кола Li/LiBF_4 (γ -бутиролактон) / SiO_2 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 767-773 (2004).
- [11] Z.-M. Wang, G. Yang, P. Biswas, W. Bresser, P. Boolchand. Processing of iron-dopes titania powders in flame aerosol reactors // *Powder Technology*, **114**, pp. 197-204 (2001).
- [12] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, А.Ю. Підлужна. Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(4), сс. 687-773 (2006).
- [13] П.П. Серёгин. *Физические основы мессбауэровской спектроскопии*. Учебное пособие. СПб.: Изд-во СПб ГПТУ, 168 с. (2002).
- [14] T.P. Feist, P.R. Davies. The chemical synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ from layered titanates // *Journal of Solid State*, **101**, pp. 275-295 (1992).
- [15] W.Q. Guo, S. Malus, D.H. Ryan, Z. Altounian. Crystal structure and cation distributions in the $\text{FeTi}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ solid solution series // *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, pp. 6337-6346 (1999).
- [16] А.В. Чуриков, М.А. Волгин, К.И. Придатко, А.В. Иванищев, Н.А. Гридина, А.Л. Львов. Электрохимическая интеркаляция лития в углерод: исследование релаксации // *Электрохимия*, **39**, с. 591 (2003).
- [17] A.V. Churikov, A.V. Ivanishev. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates // *Electrochim. Acta*, **48**, pp. 3677-3691 (2003).
- [18] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, **35**(6), сс. 738-746 (1999).
- [19] Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. Наука, М. 331 с. (1991).

I.F. Muronyuk, B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, V.I. Mandzyuk, V.O. Kotsyubynsky,
R.V. Ilnytsky, V.V. Moklyak, V.L. Chelyadyn

The Structure and Electrochemical Properties of Nanodispersed Iron-Containing Titania

*Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
e-mail: myrif@rambler.ru, phone: +(0342) 59-60-29*

The complex research of the process of electrochemical intercalation lithium ion into cathode material on the basis of nanocomposite compound $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ oxide is conducted by the methods of Mossbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and impedance spectroscopy. We found out that the interact of cathode material with electrolyte (LiBF_4 in γ -butirolactone) results in the anisotropic ordering of dipole moments of nanocomposite particles. The intercalation of lithium ions into $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ nanosystem results in the reduction of the three-valency iron ions to the two-valency state. The isothermal annealing of nanocomposite $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ at the temperature interval $200\div 360$ °C does not change magnetic microstructure and is accompanied by the dehydration of material. The annealing of oxide material at the temperature of more than 650 °C stipulates the formation of the three-phase system that contains rutile, pseudobrookite Fe_2TiO_5 , and monoclinic TiO_2 . For the first time we discovered that the presence of iron ions in the structure of anatase and rutile stimulates the formation of the monoclinic phase of titania at annealing. For non-annealing material, the lithium intercalation into nanocomposite is carried out by means of diffusive mechanism. First, after high temperature annealing, Lithium is adsorbed on the surface of nanocrystallines to $x \approx 0.5$, and then, after the noted limit, it diffuses in material $\text{Li}_x(\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle)$.

Keywords: titania, iron-containing titania, pseudobrookite, Mossbauer spectroscopy, impedance spectroscopy, electrochemical intercalation.